

**COATING AGENT HAVING HIGH WEATHER-RESISTANCE**

**Patent number:** JP2222471  
**Publication date:** 1990-09-05  
**Inventor:** KURIYAMA SATOSHI; NAKAJIMA SHUNICHI; TANAKA MICHIO; SAKOGUCHI HIDEYO; KONISHI HIROMU; SAKAMOTO TOSHIHIKO  
**Applicant:** SANYO CHEMICAL IND LTD;; ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND;; ISHIKAWAJIMA KENZAI KOGYO KK  
**Classification:**  
- international: C08F230/08; C09D143/04; C09D201/02  
- european:  
**Application number:** JP19890043690 19890223  
**Priority number(s):** JP19890043690 19890223

**Abstract of JP2222471**

**PURPOSE:** To provide the subject coating agent containing a polymer produced by the solution polymerization of a monomer having hydrolyzable silyl group and a vinyl monomer containing a fluorine-containing vinyl monomer and capable of giving a coating film simultaneous to the curing of an inorganic substrate. **CONSTITUTION:** The objective coating agent contains (A) a monomer having hydrolyzable silyl group and (B) a polymer produced by the solution polymerization of a vinyl monomer containing a fluorine-containing vinyl monomer. Preferably, the component A is (meth)acryloxyalkyl alkoxysilane and the fluorine-containing monomer of the component B is a monomer containing 3-21C perfluoroalkyl group.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-222471

⑥ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 09 D 143/04  
201/02  
// C 08 F 230/08

識別記号  
PCL  
PDP  
MNU

庁内整理番号  
7921-4J  
7038-4J  
8620-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)9月5日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 高耐候性塗装剤

⑮ 特 願 平1-43690

⑯ 出 願 平1(1989)2月23日

⑰ 発 明 者 栗 山 智 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内  
⑰ 発 明 者 中 島 俊 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内  
⑰ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
⑰ 出 願 人 石川島播磨重工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
⑰ 出 願 人 石川島建材工業株式会社 東京都中央区八重洲2丁目6番21号 ローズベイ八重洲ビル  
⑰ 代 理 人 弁理士 船越 康弘  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

高耐候性塗装剤

2. 特許請求の範囲

1. 溶液重合によって得られる重合体で、その構成成分が加水分解性シリル基を含有する単量体単位(a)とその他のビニル系単量体単位(b)からなる重合体を含むことを特徴とする高温高湿下で塗膜形成する高耐候性塗装剤。

2. その他のビニル系単量体単位(b)が含ふ、素ビニル系単量体単位(c)を含むものである請求項1記載の高耐候性塗装剤。

3. (a)が(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシシラン、(c)が炭素数3~21のパーフルオロアルキル基を含むビニル系単量体単位である重合体であって、重合体中での含有量は(a)が1~30重量%、(c)が1~70重量%である請求項2記載の高耐候性塗装剤。

4. 高温高湿下での塗膜形成が高温高圧水蒸気下で無機質基材の養生と同時に塗膜を形成する請

求項1~3のいずれかに記載の高耐候性塗装剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は窯業系建材などにおいて、養生前の塗装を可能にし、更に高温高圧水蒸気養生によって無機質基材の養生と同時に塗膜を形成させることができる高耐候性塗装剤に関する。

[従来の技術]

近年、主に住宅用の外壁、屋根材として、窯業系建材の需要が多い。耐候性、耐久性が良く、かつ外観も優れているからである。窯業系建材は無機質基材を成型、養生硬化することにより得られるが、その美観や保護のため、無機質基材成型後に種々の方法で表面塗装が実施される。無機質基材成型品の表面塗装法として養生硬化後に行う方法と養生硬化前に行う方法がある。

(1)養生硬化後の塗装法として、①成型品表面に直接塗料を塗装し乾燥する方法、②成型直後の成型品表面に着色セメントスラリーを塗布し養生硬化後、着色又は透明塗料を塗装し乾燥させる方法

が行われている。

(2)養生硬化前の塗装方法として、無機質基材成型後直ちに、①着色塗料を塗装、②着色セメントスラリーを塗布し続いて透明塗料を塗装、又は③着色セメントスラリーと合成樹脂エマルジョンの複合塗装材を塗布、などの塗装を行った後、養生乾燥させる方法がある。

(3)また、近年、塗膜の耐久性（耐候性・耐水性・密着性・二次白華性など）や、塗膜外観（塗膜の変色・劣化・割れ・泡・一次白華性など）の向上及び生産工程の短縮化、生産コストの低減のため、更には窯業系建材の軽量化、高強度化が一層要求される中で、高温高压水蒸気養生を生産工程に取り入れると共に、養生前に塗装剤を塗布し無機質基材の養生と塗装剤の硬化を同時に行う方法が提案されている。この用途に使用される塗装剤として、例えば特開昭63-61011号公報記載の合成樹脂エマルジョンが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の(1)、(2)いずれの方法も塗膜の耐久性や塗

膜外観の改善、生産工程の短縮化、生産コストの低減等の達成が不十分であり、長期使用による塗膜光沢の低下や変色、クラックの発生等の問題があった。また(2)の場合は特に合成樹脂エマルジョンに起因する、湿潤造膜性の問題、養生時に発生したアルカリ分による塗膜の劣化などの問題もあった。(3)の方法は、生産工程の短縮化や生産コストの低減達成のためには有用である。しかし、汎用されるアクリル系エマルジョンの場合、湿潤造膜性や白華防止性が劣り、更に加熱により塗膜のアルカリ劣化が著しく促進されるため高温高压水蒸気養生前の塗装が困難であるなどの問題や、得られた窯業系建材は耐久性が乏しいという問題もあった。すなわち、従来、高温高压水蒸気養生法に適用でき、塗膜の形成と塗膜の耐久性の両方を達成できる塗装剤はなかった。

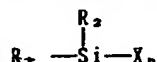
このように、従来の塗装法や塗装剤はいずれも、現在高まっている、メンテナンスフリー、高耐久性、高耐汚染性などの要求を到底、満足させることができなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、塗装剤の湿気による硬化という性質に着目し、基材が湿潤である状態で塗装し、その後加熱することにより更に塗膜の耐久性を高める方法及び該方法に適した塗装剤について種々研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は溶液重合によって得られる重合体で、その構成成分が加水分解性シリル基を含有する単量体単位(a)とその他のビニル系単量体単位(b)からなる重合体を含むことを特徴とする高温高湿下で塗膜形成する高耐候性塗装剤である。

本発明における加水分解性シリル基を含有する単量体単位(a)となる単量体としては次式



〔式中、 $R_1$ は重合性二重結合を有する有機基、 $R_2$ は炭素数1~10までのアルキル基、アリール基及びアラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、 $X$ はハロゲン、アルコキシ、アシロオキシ、ケトキシメート、アミノ、酸アミド、アミノオキシ、

メルカプト及びアルケニルオキシ基からなる群より選ばれる加水分解性基、 $n$ は1~3の整数を示す〕で示される加水分解性シリル基含有ビニル化合物が挙げられる。具体的には、例えば加水分解性シリル基含有ビニルシラン $[\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3]$ 、

$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CSi}}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CHSi}}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CHSiCl}}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_3$ 、など〕、加水分解性シリル基含有(メタ)アクリロキシシラン $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、

$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ 、



アクリルアミド、クロトンアミド、N-メチロールアクリルアミド、フマル酸ジアミドなど]；カルボキシル基含有単量体[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸など]；非加水分解性のシリル基含有単量体としては、例えばアルキルシランを含有する単量体としてトリメチルビニルシラン、トリブチルビニルシラン、ジブチルメチルビニルシラン、アリルトリメチルシラン、トリメチルビニロキシシラン、アリロキシトリメチルシランが挙げられる。ポリシロキサン基を含有する単量体として1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリビニルシクロトリシロキサン、1,1,1,3,3-ペンタメチル-3-ビニルシロキサン、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 、(ただし、

り、好ましくは5~50重量部である。(c)が1重量部未満であるとふっ素による耐候性の向上がみられず耐汚染性も発現しない。70重量部を超えて用いてもこれ以上ふっ素による耐候性および耐汚染性が向上せず、不経済である。

本発明における共重合体は(a)、(b)の各単量体を熱重合、光重合又は放射線重合などのラジカル重合に従って塊状、又は溶液重合させることにより製造できる。好ましい重合方法は有機溶剤中でラジカル開始剤を使用したラジカル重合[溶液重合の場合、使用される有機溶剤としては、芳香族炭化水素(トルエン、キシレン、エチルベンゼンなど)、脂肪族炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなど)、脂肪族エステル(酢酸エチル、酢酸 n-ブチルなど)、脂肪族ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ n-ブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、脂肪族エーテル(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、セロソルブ(エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、セロソルブアセテ-

n=0~130 である)などが挙げられる。

これらの中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸アルキルおよび芳香族ビニル単量体であり、特に好ましいものはメタクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチルおよびスチレンである。

共重合体中の各単位の含有量は、通常、(a)が1~30重量部、(b)が70~99重量部であり、好ましくは(a)が2~20重量部、(b)が80~98重量部であり、特に好ましくは(a)が3~10重量部、(b)が90~97重量部である。(a)が1重量部未満であると塗膜された塗膜の硬化が不十分で塗膜がもろくなったり、密着性が不良になったりする。30重量部を越えるとオートクレーブ中の高温高湿条件下でシリル基の硬化による塗膜の架橋密度が大きすぎて塗膜にクラックを生じる。(b)が70重量部未満であると(a)の30重量部を越える場合と同じ結果になり、99重量部を越えると(a)が1重量部未満の場合と同じ結果になる。また(b)の単位として(c)を導入すると得られた塗膜の耐候性が更に向上し耐汚染性も発現する。(c)の単位の含有量は通常1~70重量部であ

トなど)、ハロゲン化炭化水素(四塩化炭素、二塩化エチレンなど)など、およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。好ましいものはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸 n-ブチル、セロソルブアセテートおよび二塩化エチレンの単独又はこれらの二種以上の混合物である。

有機溶剤の(a)、(b)各単量体の合計重量に対する割合は任意に選択できるが、通常0.2:2~5:1、好ましくは0.5:1~2:1である。

ラジカル重合反応を行う場合、使用されるラジカル重合開始剤としてはアゾ系化合物(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど)、過酸化物(ベンゾイルパーオキシド、ジ n-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなど)、レドックス系化合物(ベンゾイルパーオキシド/N, N-ジメチルアニリンなど)などが挙げられる。好ましいのはアゾ系化合物である。

重合開始剤の添加量は(a)、(b)の各単量体の固形

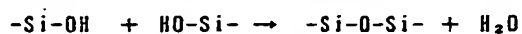
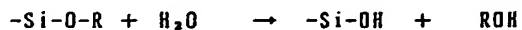
分合計重量に対し、通常0.001～20%、好ましくは0.1～10%である。

また、場合によっては連鎖移動剤（*n*-ラウリルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど）を加え分子量を調節することができる。

ラジカル重合反応の反応温度は通常50～150℃、好ましくは70～130℃である。反応時間は通常1～10時間であり、好ましくは2～7時間である。重合の終点は赤外吸収スペクトルの二重結合の吸収（1648 $\text{cm}^{-1}$ ）が消滅することによって、またガスクロマトグラフィー分析で未反応の単量体が減少することによって確認できる。

加水分解性シリル基を含有する重合体の分子量は特に制限されないが、通常1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000である。重合体は加水分解性シリル基を含有するので大気中に暴露されても常温で網状組織を形成して硬化するが、高温

高圧水蒸気養生の場合には系内の水分と高温により更に一層硬化が促進される。その硬化機構は次に示すように加水分解性シリル基の湿気硬化による。



本発明における高耐候性塗装剤としては、加水分解性シリル基含有重合体を単独で用いて皮膜としてもよいが、他の皮膜樹脂を添加して用いてもよい。他の樹脂としては現在、塗料、コーティング剤として用いられている種々の樹脂、例えばラッカー系塗料、アクリルラッカー塗料、熱硬化アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ塗料、エステル系塗料、シリコン系塗料、シリル基含有塗料等に用いられているものが挙げられる。特に好ましいものとしては、シリル基含有塗料に用いられているものが挙げられる。

本発明の塗装剤には必要により加水分解性シリル基の硬化触媒、安定剤、溶剤、充填剤、顔料、添加剤（紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、レベリン

グ剤、たれ防止剤、艶消し剤など）を混入併用することが可能である。

加水分解性シリル基の硬化触媒としては従来からシラノール縮合触媒として使用されているものでよく、有機チタネート系化合物〔イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルジ（ラウリルホスフェイト）チタネートなど〕、有機アルミニウム系化合物（アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなど）、カルボン酸型錫化合物（ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートなど）、スルフィド型、メルカプチド型などの含硫黄系有機錫化合物（ジブチル錫スルフィドなど）、その他カルボン酸金属塩（酢酸ナトリウム、カブロン酸亜鉛、オクチル酸鉛、ナフテン酸コバルトなど）、酸性磷酸エステル（モノメチル酸性磷酸エステル、ジメチル酸性磷酸エステル、ジエチル酸性磷酸エステル、モノブチル酸性磷酸エステルなど）、カルボン酸およびその酸無水物（ア

ジピン酸、マレイン酸、クエン酸、イタコン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、無水マレイン酸、無水フタル酸など）、アミノシラン（ $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなど）、アミンおよびその塩（トリエチルアミン、ジブチルアミン-2-ヘキソエート、環式アミジンおよびその塩など）、第4級アンモニウム塩（テトラブチルアンモニウムハイドロキッドなど）などの硬化触媒が挙げられる。これらの触媒は単独でも二種以上を混合して使用してもよい。硬化触媒の添加量はシリル基含有重合体に対し、通常0.001～20重量%である。

シリル基の安定剤としては、加水分解性エステル、アルコール及び炭酸、ほう酸、磷酸、亜磷酸等の完全エステルなどがよく、加水分解性エステルとしては、オルトギ酸トリアルキル（オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルなど）、オルト酢酸トリアルキル（オルト酢酸トリメチルなど）、シラン類（メチルトリメトキシシラン、テ

トラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n-ブトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ア-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ア-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、シリケートなど）が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、メチルセロソルブなどが挙げられる。炭酸、ほう酸、磷酸、P-OHのない磷酸などの完全エステルとしては、炭酸ジエステル（炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸ジ n-ブチル、炭酸ジフェニルなど）、ほう酸トリエステル（ほう酸トリエチル、ほう酸トリ n-ブチル、ほう酸トリフェニルなど）、磷酸トリエステル（磷酸トリエチル、磷酸トリ n-ブチル、磷酸トリフェニルなど）、P-OHのない磷酸モノエステル又はジエステル（エチル磷酸ジエチル、フェニル磷酸ジフェニルなどのジエステル又はジメチル磷酸メチル、ジエチル磷酸エチル、ジ

フェニル磷酸フェニルなど）が挙げられる。安定剤の量はシリル基含有重合体に対して好ましくは1~30%である。

溶剤としては、本発明の重合体を製造する場合に使用する溶剤と同じでよいが、更に溶剤で希釈することも可能である。溶剤の量は重合体に対して通常 0~600 重量%である。

また充填剤及び顔料を添加してもよい。これには体質顔料（炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ケイ酸アルミ、アエロジルなど）、無機顔料（酸化チタン、酸化鉄、黄鉛、酸化カドミウム、カーボンブラック、アルミ鱗片など）、有機顔料（アゾ系、アゾレーキ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系の有機顔料など）が挙げられる。

また通常用いられる紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤なども混入可能である。

本発明の塗装剤は重合体および樹脂、その他の成分を通常の攪拌だけによる混合でもよいし、混

合装置（ボールミル、ニーダー、サンドグラインダー、ロールミル、フラットストーンミルなど）を用いて分散、混合することによっても得ることができる。

本発明の塗装剤が適用される基材としては、窯業系建材が好ましい。これはセメント系、ケイ酸カルシウム系、石膏系、石棉系等の無機質の材料から主として構成される屋根材や壁材であり、具体的には屋根材として、厚型スレート、石棉セメント板等、壁材として石棉ケイ酸カルシウム板、炭酸マグネシウム板、石棉セメント板、ALC 板等がある。

これらの窯業系建材はそれらの構成部分を高温高圧水蒸気養生することによって得られる。その養生条件は通常、温度 100~220℃、圧力 1~22 気圧、水蒸気雰囲気下で処理時間 3~16 時間であり、好ましくは温度 160~200℃、圧力 6~15 気圧、水蒸気雰囲気下で処理時間 5~15 時間である。

窯業系建材に本発明の塗装剤を塗布する際は、塗装剤を適当な溶剤に溶解混合し、所望の粘度に

調整し、例えばスプレー塗装、刷毛塗り等任意の塗布手段により塗装する。重ね塗りも可能である。塗布量は通常、約 5~300g/m<sup>2</sup>（固形分）の割合である。

この塗装剤を塗布し上記条件の養生で得られた塗膜は加水分解性シリル基が無機基材と反応し密着性が良好となる。シリル基が縮合したシロキサン結合は耐熱性、耐湿潤性を向上させると共に塗膜の耐候性も向上させる。また、ふっ素の導入により高温高圧水蒸気養生中での耐熱性が一層向上し、塗膜の耐候性も一層向上する。更に、ふっ素の使用により塗膜は耐汚染性を付与され、付加価値がより高められる。

#### [実施例]

以下、製造例、比較製造例および実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 製造例 1

キシレン 100g を 300 ml の四つ口コルベンに仕込み、攪拌しながら 90℃ に加熱した。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$  10g、メタクリル酸メチル60g、メタクリル酸  $n$ -ブチル25g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5g、 $n$ -ラウリルメルカプタン2g、及びアゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNという）3gの混合溶液を3時間かけて滴下した。2時間同温度で反応させた後、AIBN 0.3gを追加し、更に2時間反応させた。このようにしてキシレン50%溶液の重合体を得た。

#### 製造例 2

スチレン 10g、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  20g、アクリル酸  $n$ -ブチル20g、メタクリル酸メチル20g、メタクリル酸  $n$ -ブチル20g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10g、 $n$ -ラウリルメルカプタン2g、AIBN 3gを使用し、製造例1と同様にして重合し、キシレン50%溶液の重合体を得た。

#### 製造例 3

メタクリル酸  $n$ -ブチル35g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン15g、

アクリル酸 2-エチルヘキシル 72g、メタクリル酸メチル55g、スチレン55gの混合物（第一段階）の10%を仕込み、10%過硫酸アンモニウム水溶液5gを添加して重合を開始し、30分間重合反応を行った。内温を80℃に調整しつつ混合物の残り90%を3時間で滴下し、同時に10%過硫酸アンモニウム水溶液5gを4時間で、ポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル8gとポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム0.8gを2時間で連続添加して重合反応を進めた。

3時間攪拌した後、アクリル酸 2-エチルヘキシル18g、メタクリル酸メチル14g、スチレン14g、メタクリル酸2gの混合物（第二段階）を50分間にわたり滴下し重合反応を行った。

3時間攪拌した後、更にエチレングリコールのジメタクリル酸エステル12g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5gの混合物（第三段階）を20分間かけて滴下し重合反応を行った。滴下終了後、内温を85℃まで昇温し、更に2時間熟成した後、室温まで冷却した。アンモニア水で

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  50g、 $n$ -ラウリルメルカプタン2g、AIBN 3gを使用し、製造例1と同様にして重合し、キシレン50%溶液の重合体を得た。

#### 製造例 4

メタクリル酸メチル 53g、メタクリル酸  $n$ -ブチル 22g、アクリル酸 2-エチルヘキシル10g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル5g、 $n$ -ラウリルメルカプタン2g、AIBN 3gを使用し、製造例1と同様にして重合し、キシレン50%溶液のシリル基含有重合体を得た。

#### 比較製造例 1

攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管及び冷却管を取り付けた1ℓセパラブルコルベンに脱イオン水200g、ポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル2gとポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム 0.2g、重炭酸ナトリウム1gを仕込み、窒素置換しながらウォーターバスにて75℃まで昇温させた。

pHを8.5に調整し、100メッシュの金網にて濾過し、樹脂エマルジョンを得た。

#### 比較製造例 2

比較製造例1と同様にして樹脂エマルジョンを得た。組成は下記の通り。

##### (第一段階)

アクリル酸 2-エチルヘキシル61g、メタクリル酸メチル46g、スチレン46gの混合物

##### (第二段階)

アクリル酸 2-エチルヘキシル28g、メタクリル酸メチル22g、スチレン22g、メタクリル酸3gの混合物

##### (第三段階)

エチレングリコールのジメタクリル酸エステル12g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5gの混合物

(実施例1～6、比較例1、2)

下記の表-1に示す配合量（重量部）により塗装剤（実施例1～6、比較例1、2）を得た。



表-1(1)

	実 施 例			
	1	2	3	4
製 造 例	(1):200	(1):140	(2):140	(2):160
メタノール	5	4	4	4
酸化チタン	—	30	30	—
イソガラ	—	—	—	20
触 媒	1	1	1	—
キシレン	24	55	55	45
合 計	230	230	230	229

表-1(2)

	実 施 例		比 較 例	
	5	6	1	2
製 造 例	(3):140	(4):160	比較製造例(1):230	比較製造例(2):230
メタノール	4	4	—	—
酸化チタン	30	—	—	—
イソガラ	—	20	—	—
触 媒	1	1	—	—
キシレン	55	45	—	—
合 計	230	230	230	230

注) 触媒: ジオクチル錫ジラウレート

## (塗膜試験)

ポルトランドセメント 100部 (重量部、以下同じ。)、8号珪砂 200部、水95部のモルタルペーストを型に載せ、100kg/cm<sup>2</sup>で加圧成型した直後のモルタル成型板の表面に実施例1~6および比較例1、2で得た塗装剤をスプレーガンで200μ(ドライ膜厚)塗布して、室温で1時間放置乾燥後、温度60℃、湿度80%RHの雰囲気中で8時間蒸気養生を行い、更に温度160~180℃の飽和水蒸気中で10時間オートクレーブ養生を行って塗装成型板を作成し、各試験を行った。結果を表-2に示す。

表-2

		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
塗 膜 の 外 観	変色・劣化	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	割れ、泡	◎	◎	○	○	○	○	○	○
	一次白華性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
耐 久 性	耐 候 性	86	88	91	89	93	80	56	53
	耐 水 性	○	○	◎	◎	◎	○	○	○
	密 着 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	二次白華性	○	○	○	○	◎	○	○	○

注) ◎印は評価が特に優れていることを示す。

(試験方法および評価方法)

塗膜外観：オートクレーブ養生後の異常（変色・劣化、割れ・泡、一次白華性）を目視評価した。

耐候性：ウェザオメーター2000時間後の光沢保持率（%）を測定した。

耐水性：試験板を20℃で10日間水道水に浸漬後、目視評価した。

密着性：塗膜の2mm角ゴバン目セロテープ剝離試験で評価した。

二次白華性：試験板の裏面を水道水に1日浸漬後、1日風乾させ、これを1サイクルとし、10サイクル後の塗膜の異常を目視評価した。

(2)耐候性、耐水性、密着性が良好で、耐久性に優れている。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

石川島播磨重工業株式会社

石川島建材工業株式会社

代理人 弁理士 船越康弘

[発明の効果]

本発明の高耐候性塗装剤を用い高温高湿下で得られた塗膜は以下の効果を奏する。

(1)変色、劣化、割れ、泡がなく、一次白華性も良く、塗膜外観に優れている。

第1頁の続き

⑦発明者	田中	通夫	東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内
⑧発明者	迫口	英世	東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島播磨重工業株式会社技術研究所内
⑨発明者	小西	熙	東京都千代田区大手町2丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社本社内
⑩発明者	坂本	敏彦	東京都中央区八重洲2丁目6番21号 ローズベイ八重洲ビル 石川島建材工業株式会社内